(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-326847

(43)公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	FΙ					
G02C 7/04		G 0 2 C 7/04					
B 2 9 D 11/00		B29D 1	B 2 9 D 11/00				
C 0 8 F 212/06		C 0 8 F 21	C 0 8 F 212/06				
220/10		22	220/10				
230/08		230/08					
				蘭求項の数3	OL (全 7 頁)	
(21) 出願番号	特顧平10-134966	(71)出顧人	0001312	45		-	
			株式会社	Ŀシード			
(22)出顧日	平成10年(1998) 5月18日	東京都文京区本郷2丁目40番2号					
		(72)発明者	呵呵				
			東京都文京区本郷二丁目40番2号 株式会				
			社シート	*内			
		(72)発明者	桜井 清	子			
	·		東京都文	辽京区本郷二丁	340番2号	株式会	
			社シート	*内			
		(72)発明者	宇野 増	統治			
			東京都文	(京区本郷二丁)	340番2号	株式会	
			社シート	₹内			
		(74)代理人	弁理士	山下 筷平	(外1名)		

(54) 【発明の名称】 低比重コンタクトレンズ及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 優れた酸素透過性を有し、涙液交換に適する 軽量なコンタクトレンズ、また該コンタクトレンズの有 効な表面処理による製造方法を提供する。

【解決手段】 第一成分としてシリコン原子含有量が10~50%でラジカル重合性の官能基を分子中に1個有するシリコン系単量体を20~70重量部、第二成分としてラジカル重合性の官能基を分子中に2個以上有する単量体を1~5重量部、第三成分としてこれらと共重合可能なアルキル(メタ)アクリレート、スチレンまたはアルキルスチレンを30~70重量部含む共重合体からなり、36℃における比重が0.9~1.05で酸素透過係数が40以上のコンタクトレンズ及びその製造方法。

特開平11-326847

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第一成分としてシリコン原子含有量が10~50%でラジカル重合性の官能基を分子中に1個有するシリコン系単量体を20~70重量部、第二成分としてラジカル重合性の官能基を分子中に2個以上有する単量体を1~5重量部、第三成分としてこれらと共重合可能なアルキル(メタ)アクリレート、スチレンまたはアルキルスチレンを30~70重量部含む共重合体からなることを特徴とする36℃における比重が0.9~1.05で酸素透過係数が40以上のコンタクトレンズ。

【請求項2】 請求項1記載の共重合体からなるコンタクトレンズの製造方法において、該コンタクトレンズの表面をプラズマ処理した後、該表面にラジカル重合性の官能基を有する親水性の単量体をグラフト重合することを特徴とする低比重コンタクトレンズの製造方法。

【請求項3】 前記グラフト重合において、過酸化物あるいは過酸化物と該過酸化物の分解促進剤を組み合わせて使用することを特徴とする請求項2記載の低比重コンタクトレンズの製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明はコンタクトレンズ及びその製造方法に関する。更に詳しく述べるなら、酸素透過係数が高く、涙液交換に適する軽量で装用感が良好なコンタクトレンズに関する。

[0002]

【従来の技術】現在市販されているコンタクトレンズは その性状から軟質コンタクトレンズと硬質コンタクトレ ンズの2種に大別される。

【0003】従来、硬質コンタクトレンズにはポリメチルメタクリレートなどの硬質材料が使用されていた。

【0004】しかしながら、ポリメチルメタクリレートなどを使用した硬質コンタクトレンズは軟質コンタクトレンズに比べ装用感が劣り、酸素透過量が小さいため角膜への負担も大きい。

【0005】コンタクトレンズの装用において角膜に対する大気中からの酸素供給に障害を与えないようにすることは最も重要なことであり、近年、高酸素透過性コンタクトレンズ素材の開発が盛んに行われている。

【0006】そこで、シロキサン結合を有する(メタ) アクリレートや、特開昭60-142324号公報に提 案されているようなシロキサン結合を有するスチレンを 主成分とした酸素透過性硬質コンタクトレンズが数多く 開発されている。

【0007】また、特公昭61-58006号公報では、アルキル(メタ)アクリレート単量体を主成分とする酸素透過性コンタクトレンズが提案されており、ある程度の酸素透過性を有している。

【0008】一方、これらを主成分としたコンタクトレ

ンズは素材の疎水性が強く、これを改善するために各種表面処理が行われている。特開平4-163519号公報ではプラズマ処理後に親水性単量体をグラフト重合する方法が、また特表平9-501705号公報では過酸化水素及び有機化合物をプラズマ状態で含む作用ガスによる親水化処理が提案されている。

[0009]

【発明が解決しようとする課題】これら硬質コンタクト レンズは確かに酸素透過性を有し装用感は向上したが、 装用感を向上させるもう一つの大きな要因である涙液の 交換能力についての検討はほとんどなされていない。す なわち、単に素材自体の酸素透過性を向上させただけで は、充分な酸素を角膜に供給することは困難である。従 って、充分な酸素を角膜に供給するためには、新鮮な酸 素を含む涙液供給が容易に起こるコンタクトレンズ素材 が必要である。角膜上でのコンタクトレンズは、瞬目と 共に上眼瞼により引き上げられ、その際涙液がコンタク トレンズ下に侵入し、開瞼と共にコンタクトレンズは下 方に下がりながら再び角膜に吸い付けられる。このとき コンタクトレンズ下の余分な涙液が外へ排出される。瞬 目によってコンタクトレンズが涙液を出し入れするポン プのような役割を果たし、新鮮な酸素を供給している。 涙液の交換によって角膜が常に新鮮な涙液に漬かり、大 気中の酸素の供給を受け易く、老廃物が流し去られ易い コンタクトレンズが望ましい。

【0010】また、従来のコンタクトレンズの親水処理法では、処理直後の水濡れ性は良好であるが、長時間経過したり、コンタクトレンズをこすり洗いするとその水濡れ性が劣化してしまう。コンタクトレンズを装用するとコンタクトレンズ表面には、涙液中の脂質やタンパク質などの付着は避けられず、こすり洗いもしくは酵素や過酸化水素などによる化学洗浄を行わなければならなく、これらの装用サイクルに充分耐えられる親水処理法の開発が望まれる。

【0011】また、従来のプラズマ照射によるグラフト 重合を行いコンタクトレンズ表面の親水化処理法が提案 されているが、これはプラズマ処理後のコンタクトレン ズを空気中にさらして発生した過酸化物を利用してグラ フト重合するものであるため、コンタクトレンズ表面に 親水性モノマーが不均一にグラフトしたり、十分な量の 親水性モノマーがコンタクトレンズ表面にグラフトされ ない場合があった。

【0012】本発明の目的は、優れた酸素透過性を有し、涙液交換に適する軽量なコンタクトレンズを提供することであり、また該コンタクトレンズの有効な表面処理による製造方法を提供するものである。

[0013]

【課題を解決するための手段】本発明は、第一成分としてシリコン原子含有量が10~50%でラジカル重合性の官能基を分子中に1個有するシリコン系単量体を20

~70重量部、第二成分としてラジカル重合性の官能基を分子中に2個以上有する単量体を1~5重量部、第三成分としてこれらと共重合可能なアルキル(メタ)アクリレート、スチレンまたはアルキルスチレンを30~70重量部合む共重合体からなることを特徴とする36℃における比重が0.9~1.05で酸素透過係数が40以上のコンタクトレンズである。

【0014】また、本発明は、上記共重合体からなるコンタクトレンズの製造方法において、該コンタクトレンズの表面をプラズマ処理した後、該表面にラジカル重合性の官能基を有する親水性の単量体を、好ましくは過酸化物あるいは過酸化物と該過酸化物の分解促進剤を組み合わせて、グラフト重合することを特徴とする低比重コンタクトレンズの製造方法である。

【0015】本発明では、コンタクトレンズ表面に親水性モノマーをグラフト重合させることにより、装用サイクルに充分耐えられる親水処理による製造方法を提供し、コンタクトレンズの装用感を向上させている。 【0016】

【発明の実施の形態】本発明では、第一成分としてシリコン原子含有量が10~50%でラジカル重合性の官能基を分子中に1個有するシリコン系単量体が使用される。

【0017】本発明に使用するシリコン系単量体の具体 例として、ペンタメチルジシロキサニルメチル(メタ) アクリレート、ペンタメチルジシロキサニルプロピル (メタ) アクリレート、トリス (トリメチルシロキシ) シリルプロピル (メタ) アクリレート、メチルビス (ト リメチルシロキシ) シリルプロピル (メタ) アクリレー ト、イソブチルヘキサメチルトリシロキサニルメチル (メタ) アクリレート、トリメチルシリルメチル(メ タ) アクリレート、トリメチルシリルプロピル(メタ) アクリレート、トリス (トリメチルシロキシ) シリルプ ロピルグリセロール (メタ) アクリレート、メチルビス (トリメチルシロキシ)シリルプロピルグリセロール (メタ) アクリレート、トリス (トリメチルシロキシ) シリルスチレン、2-メチル-4-トリス (トリメチル シロキシ) シリルスチレン、トリメチルシリルスチレ ン、2-メチル-4-トリメチルシリルスチレン、ペン タメチルジシロキサニルスチレン、2-メチル-4-ペ ンタメチルジシロキサニルスチレン、ヘプタメチルトリ シロキサニルスチレン、2-メチル-4-ヘプタメチル トリシロキサニルスチレン、ノナメチルテトラシロキサ ニルスチレン、2-メチル-4-ノナメチルテトラシロ キサニルスチレン、ペンタデカメチルヘプタシロキサニ ルスチレン、2-メチル-4-ペンタデカメチルヘプタ シロキサニルスチレン、ピス (トリメチルシロキシ)メ チルシリルスチレン、2-メチル-4-ビス(トリメチ ルシロキシ) メチルシリルスチレン、(トリメチルシロ キシ) (ペンタメチルジシロキシ) メチルシリルスチレ

ン、2-メチル-4-(トリメチルシロキシ)(ペンタメチルジシロキシ)メチルシリルスチレン、トリス(ペンタメチルジシロキシ)シリルスチレン、2-メチルー4-トリス(ペンタメチルジシロキシ)シリルスチレン、(トリス(トリメチルシロキシ)シロキサニル)(ビス(トリメチルシロキシ))シリルスチレン、2-メチル-4-(トリス(トリメチルシロキシ))メチルシリルスチレン、(ビス(ヘプタメチルトリシロキシ))メチルシリルスチレン、2-メチルー4-(ビス(ヘプタメチルトリシロキシ))メチルシリルスチレン、トリス(トリメチルシロキシ)シロキシ)シロキシ)シリルスチレン、2-メチルー4-トリス(トリス(トリメチルシロキシ)シロキシ)シリルスチレンなどが挙げられ、20~70 重量部で用いられる。

【0018】次に、本発明の第二成分として上記記載のシリコン系単量体と共重合可能で、ラジカル重合性の官能基を分子中に2個以上有する単量体を使用する。

【0019】本発明で使用するラジカル重合性の官能基 を2個以上有する単量体の具体例として、エチレングリ コールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコール ジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、エチルグリコールジ (メタ) ア クリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレ ート、ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ト リメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペン タエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエ リスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエ リスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、トリメチロ ールプロパントリ (メタ) アクリレート、ビニル (メ タ) アクリレート、アリル (メタ) アクリレート、N, N-メチレンビス (メタ) アクリレート、ジビニルベン ゼン、トリビニルベンゼンなどが挙げられ、1~5重量 部で用いられる.

【0020】次に、本発明の第三成分として上記記載のシリコン系単量体と共重合可能なアルキル(メタ)アクリレート、スチレンまたはアルキルスチレンを30~70重量部で使用する。

【0021】本発明で使用するアルキル(メタ)アクリレート及びアルキルスチレンの具体例として、メチル (メタ)アクリレート、エチル (メタ)アクリレート、プロピル (メタ)アクリレート、iープロピル (メタ)アクリレート、iープチル (メタ)アクリレート、iープチル (メタ)アクリレート、tーブチル (メタ)アクリレート、ヘキシル (メタ)アクリレート、ヘキシル (メタ)アクリレート、シクロヘキシル (メタ)アクリレート、トリメチルシクロヘキシル (メタ)アクリレート、ヘプチル (メタ)アクリレート、ヘプチル (メタ)アクリレート、オクチル (メタ)アクリレー

(4)

ト、ノニル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アク リレート、ドデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレー ト、テトラデシル (メタ) アクリレート、3-メチルト リデシル (メタ) アクリレート、6-メチルトリデシル (メタ) アクリレート、7-メチルトリデシル(メタ) アクリレート、2、11-ジメチルドデシル(メタ)ア クリレート、2, 7ージメチルー4, 5ージエチルオク チル (メタ) アクリレート、ペンタデシル (メタ) アク リレート、ステアリル (メタ) アクリレート、i-ステ アリル (メタ) アクリレート、アリル (メタ) アクリレ ート、フェニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メ タ) アクリレート、イソボニル(メタ) アクリレート、 メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレ ン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、セーブチルス チレンなどの直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル (メタ) アクリレート及びアルキルスチレンが挙げられ る。

【0022】更に、目的とするコンタクトレンズに要求される性質により、前記以外の共重合成分として各種単量体を使用することができる。

【0023】例えば、得られるコンタクトレンズに親水 性を付与させる場合には、(メタ)アクリル酸、ヒドロ キシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アク リレート、ジエチレングリコールモノ (メタ) アクリレ ート、トリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレー ト、プロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、 ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジ メチルアクリルアミド、Nービニルピロリドンなどの親 水性単量体を使用し、更に得られるコンタクトレンズ材 料に耐汚染性を付与させるために、2,2,2ートリフ ルオロエチル (メタ) アクリレート、1,1,1,3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル(メタ)アクリレ ート、2,2,3,3ーテトラフルオロプロピル(メ タ) アクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフ ルオロブチル (メタ) アクリレートなどのフルオロアル キル (メタ) アクリレートを使用し、機械的強度を向上 させるために、ウレタン結合を有するラジカル重合性の (メタ)アクリレートがも使用することもできる。

【0024】本発明の特徴である軽量さと酸素透過性を 損なわないためにもこれら単量体は10重量部以下で使 用するのが好ましい。

【0025】本発明における共重合は、通常のラジカル 重合により行うことができ、ラジカル重合開始剤として 例えば、2, 2, -アゾビスイソブチロニトリル、1, 1, -アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2, -アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2, -アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2, 2-アゾビス(4-メトキシ-2, 4ジメチルバレロニトリル)、2,2′-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2,2′-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)に代表されるアゾ化合物や、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、ビス(4-ターシャリーブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、 α , α ′-ビス(ターシャリーブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ターシャリーブチルペルオキシ)へキサンに代表される過酸化物を使用することができる。

【0026】重合はあらかじめコンタクトレンズ形状に 調節されている型中に重合開始剤を含む単量体を注入し 重合することも可能であるし、チューブ状の型中で重合 をした後に目的とするコンタクトレンズに切削、研磨を 施す方法も可能である。また、重合は一般に加熱重合が 用いられるが、紫外線や、7線照射による重合法も本発 明の範囲内である。

【0027】また、本発明により得られたコンタクトレンズに、水濡れ性を付与するためのプラズマ表面処理は次の方法により行う。

【0028】親水化処理の第一工程として、酸素ガス、 水素ガス、炭化水素ガス、有機化合物ガス、不活性ガス または空気を単独またはこれらを混合ガスとして使用し た雰囲気中にコンタクトレンズを配置し、コンタクトレ ンズにプラズマを照射する。次に、第二工程として、ラ ジカル重合性の官能基を有する親水性単量体の0.1~ 90重量%水溶液を調製し、これら親水性単量体水溶液 にコンタクトレンズを浸漬してグラフト重合を行う。こ の時に重合開始剤として過酸化物を用いてグラフト重合 させる。本発明の親水化処理に使用するラジカル重合性 の官能基を有する親水性の単量体の具体例として、(メ タ) アクリル酸、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレー ト、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロ キシブチル (メタ) アクリレート、ジエチレングリコー ルモノ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコール モノ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、N, N-ジメチル (メタ) アク リルアミド、N, N-ジエチル (メタ) アクリルアミ ド、N, N-メチルエチル (メタ) アクリルアミド、メ チル (メタ) アクリルアミド、エチル (メタ) アクリル アミド、N-ビニルピロリドン、(メタ)アクリル酸ナ トリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、ビニルベン ジルトリメチルアンモニウムクロライドなどが挙げられ

【0029】また、本発明の親水性単量体水溶液に添加する重合開始剤の具体例として、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイ

ド、1,1-ピス(t-ヘキシルパーオキシ)3,3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ヘ キシルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(t ーブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロへ キサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロ ヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シク ロドデカン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブ タン、n-ブチル-4, 4-ビス(t-ブチルパーオキ シ) バレレート、2, 2-ビス(4, 4-ジーセーブチ ルパーオキシシクロヘキシル) プロパン、P-メンタン ハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイ ドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブ チルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキ サイド、セーヘキシルハイドロパーオキサイド、セーブ チルハイドロパーオキサイド、 α , α' -ビス(t-ブ チルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ジクミルバ ーオキサイド、2,5-ジメチルー2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、 t - ブチルクミルパーオ キサイド、ジー t ープチルパーオキサイド、2,5ージ メチルー2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)へキシ ン-3、イソブチリルパーオキサイド、2、4-ジクロ ロベンゾイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチル ヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサ イド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオ キサイド、コハク酸パーオキサイド、m-トルオイルパ ーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジーnープ ロビルパーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチ ルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、ジー2 ーエトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジー2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジー2-メ トキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチ ルー3-メトキシブチル) パーオキシジカーボネート、 α, α'-ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプ ロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、 1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデ カノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパ ーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシネ オデカノエート、セーブチルパーオキシネオデカノエー ト、セーヘキシルパーオキシピバレート、セーブチルパ ーオキシピバレート、1,1,3,3-テトラメチルブ チルパーオキシー2-エチルヘキサノエート、2、5-ジメチルー2,5ービス(2-エチルヘキサノイルパー オキシ) ヘキサン、1ーシクロヘキシルー1ーメデルエ チルパーオキシー 2 - エチルヘキサノエート、 t - ヘキ シルパーオキシー2-エチルヘキサノエート、t-ブチ ルパーオキシー2-エチルヘキサノエート、t-ブチル パーオキシイソブチレート、t-ヘキシルパーオキシイ ソプロピルモノカーボネート、tーブチルパーオキシー 3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパ ーオキシラウレート、2,5-ジメチル-2,5-ビス

(m-トルオイルパーオキシ) ヘキサン、t-ブチルパ ーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパ ーオキシー2-エチルヘキシルモノカーボネート、 t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチルー 2,5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)へキサン、t-ブチルパーオキシアセテート、tーブチルパーオキシー m-トルオイルベンゾエート、t-ブチルパーオキシベ ンゾエート、ビス(t-ブチルパーオキシ)イソフタレ ート、セーブチルパーオキシアリルモノカーボネート、 t-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、3, 3′, 4, 4′ーテトラ(tーブチルパーオキシカルボ ニル) ベンゾフェノン、及び過酸化水素などが挙げら れ、これら過酸化物は単独で使用しても良いし過酸化物 の分解促進剤と組み合わせても良い。過酸化物あるいは 過酸化物と分解促進剤を組み合わせたものを使用するこ とにより、コンタクトレンズ表面に均一なグラフト重合 を可能にし、また短時間、低温で処理をすることも可能 なのでコンタクトレンズ表面に悪影響を与えることが無 い。分解促進剤の具体例としては、ナフテン酸コバル ト、ナフテン酸マンガン、五酸化バナジウム、ジメチル アニリン、4級アンモニウム塩、2価鉄塩などが挙げら ns.

【0030】また、本発明により得られたコンタクトレンズを後に染料により染色することや、プラズマ照射以外にも紫外線照射、オゾン照射による表面処理も可能である。

【0031】次に、本発明における実施例を以下に示すが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0033】上記各成分を均一になるように充分撹拌した後、内径15mm、深さ300mmのポリプロピレン製の試験管に注入し、窒素置換した後35℃から50℃を30分で昇温し、50℃を15時間保ちその後75℃まで8時間かけて昇温して重合させた。重合終了後、乾燥機内に移し90℃で一晩乾燥した後、ポリプロピレン製の試験管から離型し、90℃のシリコンオイル中に3時間浸漬した後、117℃の真空乾燥機で一晩乾燥し棒状の重合体を得た。得られた重合体を所定の厚さに切削し、更に研磨して物性評価サンプルを得た。

【0034】比重、酸素透過係数(Dk)及び強度を評価した。その評価結果を表1に合わせて示す。また、評価方法は以下のようである。